

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-119488
(P2000-119488A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-295008	(71)出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22)出願日	平成10年10月16日(1998.10.16)	(72)発明者	秋本 耕司 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地
		(72)発明者	草野 昭二 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地
		(72)発明者	馬場 一孝 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地
		(74)代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修 Fターム(参考) 4J002 CD20W CP03X EX036 FD146 GH00 GJ00

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

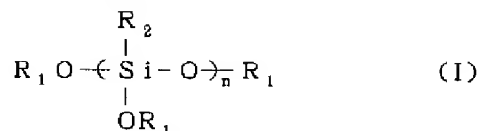
【課題】 硬化速度が速く、防食性、密着性、硬化性、耐溶剤性および硬化物物性に優れた塗料を与えることができる樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (イ)エポキシ化合物に、エポキシ基と反応性のアルコキシシラン化合物および必要に応じてカルボン酸を付加してなる変性エポキシ樹脂および(ロ)エポキシ基と非反応性のアルコキシシラン化合物からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(イ)成分および(ロ)成分からなる樹脂組成物。

(イ) (a) 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、(b) 分子中に1個以上のアルコキシ



(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_2 は $R_1 O-$ 、炭素数1～8のアルキル基またはアリール基を表し、 n は1～10を表す。)

【請求項2】 (b) 成分のエポキシ基と反応しうる基が、アミノアルキル基である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (イ) 成分が、(a) 成分のエポキシ基1当量に対し、(b) 成分を活性水素0.1～1.0当量の範囲で付加されている付加物である請求項1または2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (イ) 成分が、(a) 成分に(b) 成分および(c) 成分を付加した付加物である請求項1～3の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (イ) 成分が、(a) 成分のエポキシ基1当量に対し、(c) 成分をカルボキシル基0.1～0.9当量の範囲で付加されている付加物である請求項1～4の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (a) 成分のエポキシ化合物が、脂肪族ポリグリシジルエーテルである請求項1～5の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (c) 成分が、ジカルボン酸を全カルボン酸成分の10モル%以上含むものである請求項1～6の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項8】 (イ) 成分および(ロ) 成分の配合割合が、重量比で(イ)/(ロ)=10/1～1/5である請求項1～7の何れかに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂組成物に関し、詳しくは、エポキシ化合物にエポキシ基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物、および必要に応じてカルボン酸を付加して得られる変性エポキシ樹脂およびエポキシ基と非反応性のアルコキシシラン化合物からなる、防食性、密着性、硬化性および耐溶剤性に優れた塗膜を与えることができる樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 エポキシ樹脂は、各種基材に対する接着性、耐熱性、耐薬品

シリル基および1個以上のエポキシ基と反応しうる基を有する化合物、および必要に応じて(c) カルボン酸を付加して得られる変性エポキシ樹脂

(ロ) 下記〔化1〕の一般式(I)で表される化合物
【化1】

性、電気特性、機械特性などに優れるため、特に、塗料、接着剤などとして広く用いられている。

【0003】 エポキシ樹脂は、通常有機ポリアミンなどの硬化剤を併用して用いられるが、硬化速度が遅かったり、硬化物の物性、特にモルタル、軽カル板など無機材料の表面への密着性が不十分であるなどの問題点がある。

【0004】 このため、これらの欠点を補うためにエポキシ樹脂にアルコキシシリル基を導入して硬化させようとする試みがなされている。例えば、特公平1-28832号公報には、アミノアルキル基とアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物とオキシラン環を有する化合物とからなる金属防錆用組成物が提案されており、特開平1-197568号公報には、ポリエポキシ化合物とシリコン化合物の反応生成物を含有するプライマーが提案されており、特開平3-121171号公報には、アミノアルキル基とアルコキシシリル基を有する有機ケイ素化合物、水酸基を2個以上有するエポキシ樹脂、顔料および二価アルコールのモノアルキルエーテルからなる金属防錆用組成物が提案されており、特開平6-16818号公報には、加水分解性アルコキシシラン基を有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散して粒子内架橋してなるカチオン電着ゲル化微粒子が提案されているが、種々の素材面、とりわけ湿潤面への密着性が不充分であり、塗料として使用するためには問題点がある。

【0005】 従って、本発明の目的は、硬化速度が速く、防食性、密着性、硬化性、耐溶剤性および硬化物性に優れた塗料を与えることができる樹脂組成物を提供することにある。

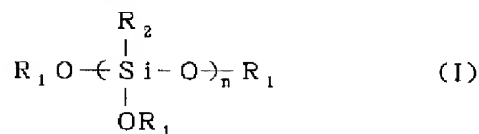
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、エポキシ化合物にエポキシ基と反応性基を有するアルコキシシラン化合物、および必要に応じてカルボン酸を付加して得られる変性エポキシ樹脂およびエポキシ基と非反応性のアルコキシシラン化合物からなる樹脂組成物が、上記目的を達成しうることを見出し本

発明に到達した。

【0007】即ち、本発明は、下記の（イ）成分および（ロ）成分からなる樹脂組成物を提供するものである。

（イ）（a）分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、（b）分子中に1個以上のアルコキシシリル基および1個以上のエポキシ基と反応しうる基を



（式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_2 は $R_1 O-$ 、炭素数1～8のアルキル基またはアリール基を表し、 n は1～10を表す。）

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の樹脂組成物について詳細に説明する。

【0010】本発明の（a）成分であるエポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルキシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラプロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシシキミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシシキミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンジフェノールなどの多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；上記単核多価フェノール化合物あるいは多核多価フェノール化合物にエチレノキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物のポリグリシジルエーテル化合物；上記単核多価フェノール化合物の水添物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ポリグリコール、チオグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレノキシド付加物などの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソ

有する化合物、および必要に応じて（c）カルボン酸を付加して得られる変性エポキシ樹脂

（ロ）下記〔化2〕の一般式（I）で表される化合物

【0008】

【化2】

フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸などの脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジメタクリレート、の単独重合体または共重合体；N, N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタンなどのグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサニカルボキシルレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサニカルボキシルレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペートなどの環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体などのエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環化合物があげられる。また、これらのエポキシ樹脂は末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたものでもよい。

【0011】上記エポキシ化合物の中でも、特に、脂肪族ポリグリシジルエーテル、とりわけ、ビスフェノール類のエチレノキシドおよび／またはプロピレンオキシド付加物のポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノール類のポリグリシジルエーテルを用いた場合に、耐食性、耐薬品性、基材への密着性などに優れた樹脂組成物が得られるので好ましい。

【0012】また、本発明に使用されるエポキシ化合物は、エポキシ当量100～2000、更に150～1500のものが好ましい。該エポキシ当量が100未満では、硬化性が低下するおそれがあり、2000よりも大きい場合には、硬化物物性に悪影響を与えるおそれがある。

【0013】また、本発明の（b）成分の化合物は、分

子中に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエポキシ基と反応しうる基を有する化合物である。上記アルコキシシリル基としては、ジあるいはトリ〔C1～4〕アルコキシ〕シリル基が好ましく、上記エポキシ基と反応しうる基としては、アミノ基、メルカプト基、カルボン酸基などがC1～30の炭化水素基を介して珪素原子に結合した基などがあげられるが、アミノアルキル基が好ましい。上記(b)成分の化合物としては、具体的には、例えば、アミノメチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノアルキル)アミノアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられる。

【0014】本発明の(i)成分は、上記(a)成分に上記(b)成分を付加したものであるが、さらに(c)カルボン酸を付加することによって種々の素材への密着性がより向上するため望ましい。

【0015】上記(c)成分のカルボン酸としては、モノ、ジおよび3価以上のカルボン酸があげられるが、ジカルボン酸を全カルボン酸成分中、10モル%以上使用することによって、密着性、耐溶剤性などの塗膜物性を改善する効果が著しくなるため好ましい。

【0016】ここで、ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、デカンジカルボン酸などの飽和あるいは不飽和ジカルボン酸があげられ、とりわけ、長鎖のジカルボン酸が好ましく、このようなものとしては、例えば、(水添)ダイマー酸など、あるいは、市販品としてP-1013(ユニケマ社製)、P-1025(ユニケマ社製)、IPU-22(岡村製油(株)製)、ULB-20(岡村製油(株)製)などが好適に用いることができる。

【0017】上記以外のカルボン酸あるいは、上記ジカルボン酸と併用しうる他のカルボン酸としては、例えば、酢酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキシル酸、ペラルゴン酸、ネオデカン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、セロチン酸、オブツシル酸、カプロレイン酸、ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレ

ピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、ヒラゴ酸、リノレン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、イワシ酸、ニシン酸、リシノール安息香酸、トルイル酸などの直鎖、分岐または環状の炭素原子数1～30のヒドロキシル基で置換されることのできる飽和あるいは不飽和モノカルボン酸があげられるが、好適には、分子中に二重結合を有する不飽和カルボン酸を含むものが好ましく、とりわけ、モノカルボン酸としては、分子中に一対以上の共役二重結合を有する不飽和カルボン酸を含むことが好ましく、これら分子中に一対以上の共役二重結合を有する不飽和カルボン酸としては、例えば、ソルビン酸、トランス-2, シス-4-デカジエン酸、トランス-10, トランス-12-オクタデカン酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸などの天然脂肪酸あるいは、炭素原子数5～22の共役二重結合を有する合成不飽和脂肪酸があげられる。

【0018】(a)成分、(b)成分および(c)成分より、(i)成分の変性エポキシ樹脂を製造する方法に関しては特に限定されるものではないが、好適には、必要に応じて(a)成分と(c)成分を反応(反応1)させて部分エステル化エポキシ化合物とした後、(b)成分を反応(反応2)させることによって容易に製造される。反応1および反応2をさらに詳細に示すと、反応1は、(a)成分のエポキシ化合物と(c)成分のカルボン酸、さらに必要に応じてエステル化触媒、重合禁止剤を使用し、無溶媒あるいは溶媒中で80～150℃で反応させることで容易に実施することができ、また、反応2は、上記(a)成分あるいは(a)成分と(c)成分の反応物に、(b)成分のアルコキシシラン化合物を加え、無溶媒あるいは溶媒中で80～150℃で反応させることで容易に実施することができる。

【0019】本発明の(i)成分の変性エポキシ樹脂は、(a)成分のエポキシ基1当量に対し、(b)成分が活性水素0.1～1.0当量、特に0.2～0.9当量の範囲で付加されていることが好ましい。(b)成分の付加量が0.1当量未満である場合には塗膜の耐溶剤性が低下するおそれがある。また、(c)成分も付加させる場合、その付加量は、(a)成分のエポキシ基1当量に対し、(c)成分をカルボキシル基0.1～0.9当量、特に0.2～0.85当量の範囲であることが好ましい。(c)成分の付加量が0.1当量未満である場合には使用することによる効果が十分に得られないおそれがある。さらに、(a)成分のエポキシ基1当量に対し、(b)成分の活性水素と(c)成分のカルボキシル基の合計付加量が0.8当量以上、特に0.9当量以上であることが好ましい。(b)および(c)成分の合計付加量が0.8当量未満では硬化性あるいは塗膜性能に悪影響を与えるおそれがあるため好ましくない。

【0020】ここで、上記反応1において用いられるエステル化触媒としては、例えば、リチウムメタクリレート、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、塩化亜鉛、フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、塩化錫、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N-ジメチルフェニルアミン、トリエチルアミンなどの三級アミン、1，2級アミン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、第4級アミン、4級ホスホニウム塩、N-フェニルナフチルアミン、アニオン交換樹脂・ピリジン、第4級ピリジニウム塩、N、N-ジメチルエタノールアミン、ジメチルアミノメタクリレート、第4級アンモニウムクロライド+クロム、アミド化合物、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィンなどのリン化合物、トリフェニルスチベン、塩化バナジウム、フェノチアジン、酸化クロム、有機酸クロム化合物、塩化鉄、水酸化鉄、アニオン交換樹脂などがあげられる。

【0021】また、上記反応1において用いられる重合禁止剤としては、例えば、p-ベンゾキノ、アントラキノ、ナフトキノ、フェナンスラキノ、p-キシロキノ、p-トルエン、2，6-ジクロロキノ、2，6-ジフェニル-p-ベンゾキノ、2，5-ジアセトキシ-p-ベンゾキノ、2，5-ジカプロキシ-p-ベンゾキノ、2，5-ジアセロキシ-p-ベンゾキノなどのキノ類；ハイドロキノ、p-ト-ブチルカテコール、2，5-ジ-ト-ブチルハイドロキノ、モノメチルハイドロキノ、2，5-ジ-ト-アミルハイドロキノなどのハイドロキノ類；ジ-ト-ブチルバラクレゾール、ハイドロキノモノメチルエーテル、 α -ナフトールなどのフェノール類；ナフテン銅などの銅化合物；フェニル- β -ナフチルアミン、パラベンジルアミノフェノール、ジ- β -ナフチルパラフェニレンジアミン、ジベンジルヒドロキシルアミン、フェニルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンなどのアミン類；ジニトロベンゼン、トリニトロトルエン、ピクリン酸などのニトロ化合物；キノンジオキシム、シクロヘキサノンジオキシムなどのオキシム類；クロペン、フェノチアジンなどがあげられる。

【0022】本発明の(ロ)成分は、上記一般式(I)で表されるアルコキシシラン化合物であり、R₁で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの基があげられ、R₂で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ベンジルなどがあげられ、アリール基としては、フェニル、トリル、キシリルなどの基があげられる。これらのアルコキシシラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリ

メトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランおよびこれらの縮合物などがあげられる。

【0023】本発明において(イ)成分と(ロ)成分の配合割合は、重量比で(イ)/(ロ)=10/1~1/5、特に5/1~1/3の範囲であることが好ましく、この範囲で併用されることで、より硬化性に優れ、密着性、耐水性、耐溶剤性などの塗膜物性に優れた硬化物を提供することができる。

【0024】ここで(ロ)成分であるアルコキシシラン化合物と(イ)成分との混合時期については特に限定するものではないが、(a)成分に(b)成分を付加する際に(ロ)成分を仕込むことが、反応溶媒として作用することもできるため有効である。

【0025】本発明の(イ)成分および(ロ)成分からなる樹脂組成物は必要に応じて有機溶剤に溶解することができる。

【0026】上記有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタンなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル類；イソ-またはn-ブタノール、イソ-またはn-プロパノール、アミルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；テレピン油、D-リモネン、ピネンなどのテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（コスモ松山石油（株）製）、ソルベッソ#100（エクソン化学（株）製）などのパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素；アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ジオキサン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素などがあげられる。

【0027】上記有機溶剤の使用量は、(イ)および(ロ)成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0~200重量部使用される。該使用量が200重量部を越えた場合には、揮発して危険性、有害性などを発生するため好ましくない。

【0028】また、本発明の樹脂組成物には、重合性モノマー、造膜助剤などを配合することができる。

【0029】上記重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどがあげられる。

【0030】また、上記造膜助剤としては、例えば、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ビニル共重合体、酢

酸ビニル共重合体、アクリル-シリコン共重合体などがあげられる。

【0031】本発明の樹脂組成物を使用して塗料を調製する方法にはとくに制限はなく、一般的な塗料を調製する通常の方法を用いることができる。また、得られた塗料は、硬化触媒または開始剤を配合した後、スプレー方式、刷毛塗り、ローラー塗りにより塗布を行い、常温あるいは加熱して硬化させることによって塗膜を形成させることができる。

【0032】ここで、上記硬化触媒としては、例えば、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガ、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸錫、オクチル酸カルシウム、オクチル酸銅、オクチル酸マンガ、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸錫などのカルボン酸金属塩などがあげられ、上記開始剤としては、例えば、キュメンパーオキシドなどのヒドロパーオキシド；ジアシルパーオキシド、メチルエチルパーオキシド、過酸化ベンゾイルなどのケトンパーオキシド；ビス（4-第三ブチルシクロヘキシル）パーオキシカーボネートなどのパーオキシカーボネート；1,1-ジ第三ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ第三ブチルパーオキシシクロヘキサンなどのパーオキシケタール；第三ブチルパーオキシベンゾエート、第三ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどのパーオキシエステルあるいはこれらの混合物などを使用することができる。

【0033】また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、モノグリシジルエーテル類、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタールなどの反応性または非反応性の希釈剤（可塑剤）；ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレイ、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、瀝青物質などの充填剤もしくは顔料；増粘剤；チキソトロピック剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどの常用の添加物を含有してもよく、さらに、キシレン樹脂、石油樹脂などの粘着性の樹脂類を併用することもできる。

【0034】本発明の樹脂組成物は、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙などに対する塗料あるいは接着剤；包装用粘着テープ、粘着ラベル、冷凍食品ラベル、リムーバブルラベル、POSラベル、粘着壁紙、粘着床材の粘着剤；アート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙、カーボンレス複写機、含浸紙などの加工紙；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などの収束剤、ほつれ防止剤、加工剤などの繊維処理剤；シーリング材、セメント混和剤、防水材などの建築材料などの広範な用途に使用することができる。

が、防食性、密着性、硬化性および耐溶剤性に優れた塗膜を与えることができるため特に塗料の用途に用いられる。

【0035】

【実施例】以下、実施例ならびに比較例および使用試験例を示して本発明の樹脂組成物を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】実施例1

アデカレジンEP-4005（旭電化工業（株）製；ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル化合物、エポキシ当量525）413g、KBE-903（信越化学（株）製；アミノプロピルトリエトキシシラン）87gおよびMS-51（三菱化学（株）製；テトラメチルシリケートオリゴマー）450gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50gを加えて30分混合して樹脂組成物1を得た。

【0037】実施例2

アデカレジンEP-4005 377g、P-1013（ユニケマ社製；ダイマー酸、酸当量295）69gおよびトリフェニルホスフィン0.25gを仕込み、130～140℃、30mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量900～950であることを確認した。ここに、KBE-903 54gおよびMS-51 450gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50gを加えて30分混合して樹脂組成物2を得た。

【0038】実施例3

アデカレジンEP-4000（旭電化工業（株）製；ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル化合物、エポキシ当量325）301g、P-1013 145gおよびトリフェニルホスフィン0.25gを仕込み、130～140℃、30mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量1000～1050であることを確認した。ここに、KBE-903 54gおよびMS-51 450gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50gを加えて30分混合して樹脂組成物3を得た。

【0039】実施例4

アデカレジンEP-4005 289g、アデカレジンEP-4100（旭電化工業（株）製；ビスフェノールAのグリシジルエーテル化合物、エポキシ当量190）48g、P-1013 109gおよびトリフェニルホスフィン0.25gを仕込み、130～140℃、30mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量1000～1050であることを確認した。ここに、KBE-9

03 54 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物4を得た。

【0040】実施例5

アデカレジンEP-4005 416 g、P-1013 30 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量600～650であることを確認した。ここに、KBE-903 76 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物5を得た。

【0041】実施例6

アデカレジンEP-4005 306 g、P-1013 140 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量4000～4050であることを確認した。ここに、KBE-903 12 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物6を得た。

【0042】実施例7

アデカレジンEP-4005 390 g、IPU-22 (岡村製油(株)製; 不飽和ジカルボン酸混合物、酸当量183) 56 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量1000～1050であることを確認した。ここに、KBE-903 56 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物7を得た。

【0043】実施例8

アデカレジンEP-4005 392 g、ULB-20 (岡村製油(株)製; 不飽和ジカルボン酸混合物、酸当量171) 54 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量1000～1050であることを確認した。ここに、KBE-903 54 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物8を得た。

【0044】実施例9

アデカレジンEP-4005 372 g、ULB-20 54 g、ハイジエン(KFトレーディング製; 主成分9, 10-オクタデカジエン酸約47～53%、その他(非共役オクタデカジエン酸約34～40%、モノエンあるいは飽和脂肪酸10～15%))、酸当量275) 74 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量2500～2550であることを確認した。ここに、KBE-903 54 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物9を得た。

【0045】実施例10

アデカレジンEP-4080(旭電化工業(株)製; 水添ビスフェノールジグリシジルエーテル、エポキシ当量245) 348 g、P-1025(ユニケマ社製; 水添ダイマー酸、酸当量295) 63 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量2500～2550であることを確認した。ここに、KBE-903 89 gおよびMS-51 450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して樹脂組成物10を得た。

【0046】比較例1

アデカレジンEP-4005 392 g、KBE-903 83 gおよびキシレン450 gを仕込み、90～100℃で5時間反応し、エポキシ当量が10万を越えたことを確認して反応を終了した。これを80℃まで冷却してエタノール50 gを加えて30分混合して比較樹脂組成物1を得た。

【0047】比較例2

アデカレジンEP-4005 496 g、ダイマー酸131 gおよびトリフェニルホスフィン0.25 gを仕込み、130～140℃、30 mmHg以下で3時間反応させ、エポキシ当量900～950であることを確認した。ここに、MS-51 350 gを仕込み、90～100℃で5時間混合した。これを80℃まで冷却してエタノール25 gを加えて30分混合して比較樹脂組成物2を得た。

【0048】使用試験例

上記実施例および比較例により得られた樹脂組成物1～10および比較樹脂組成物1～2を用いて、以下の試験を行った。但し、比較例2により得られた比較樹脂組成物2を用いた場合にはエポキシ当量/活性水素=1/1の比率にてトリエチレンテトラミンを併用した。

【0049】(耐トルエン性) 樹脂組成物をブリキ板上に100 μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を作

成し、これにトルエンラビングを10回行った後の塗膜の状態を下記基準にて評価した。

- 5：塗膜が完全に残存している。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）溶解してなくなる
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）溶解してなくなる
2：塗膜が多く（21%以上の面積）溶解してなくなる
1：塗膜がなくなる

【0050】（耐水性）樹脂組成物をブリキ板上に100μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を作成し、これを水に3日間浸漬後の塗膜の状態を下記基準にて評価した。

- 5：塗膜に異常なし。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）浮きが見られる。
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）浮きが見られる。
2：塗膜が多く（21%以上の面積）浮きが見られる。
1：塗膜が完全に剥がれる。

【0051】（モルタル密着性、モルタル二次密着性）樹脂組成物をモルタル板上に100μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を作成し、クロスカットしてテープでの剥がれ具合を下記基準にて評価（モルタル密着性）し、これを水に3日間浸漬後の塗膜に対しても同様に評価（モルタル二次密着性）した。

- 5：塗膜に異常なし。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）浮きが見られる。
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）浮きが見られる。
2：塗膜が多く（21%以上の面積）浮きが見られる。
1：塗膜が完全に剥がれる。

【0052】（軽カル板密着性）樹脂組成物を軽カル板上に100μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を

作成し、クロスカットしてテープでの剥がれ具合を下記基準にて評価した。

- 5：塗膜に異常なし。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）浮きが見られる。
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）浮きが見られる。
2：塗膜が多く（21%以上の面積）浮きが見られる。
1：塗膜が完全に剥がれる。

【0053】（湿潤面モルタル密着性）樹脂組成物を湿潤面モルタル板上に100μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を作成し、クロスカットしてテープでの剥がれ具合を下記基準にて評価した。

- 5：塗膜に異常なし。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）浮きが見られる。
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）浮きが見られる。
2：塗膜が多く（21%以上の面積）浮きが見られる。
1：塗膜が完全に剥がれる。

【0054】（湿潤面軽カル板密着性）樹脂組成物を湿潤面軽カル板上に100μm厚で塗布して、1日放置して硬化塗膜を作成し、クロスカットしてテープでの剥がれ具合を下記基準にて評価した。

- 5：塗膜に異常なし。
4：塗膜がわずかに（5%以下の面積）浮きが見られる。
3：塗膜が少し（6～20%以下の面積）浮きが見られる。
2：塗膜が多く（21%以上の面積）浮きが見られる。
1：塗膜が完全に剥がれる。

【0055】得られた結果を下記〔表1〕に示した。

【0056】

【表1】

		実 施 例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
耐トルエン性		4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3
耐 水 性		4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
密 着 性	モ ル タ ル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
	モルタル二次	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2
	軽 カ ル 板	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	2
	湿潤面モルタル	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	1
	湿潤面軽カル	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	2	1

【0057】上記の結果より明らかなように、（イ）成

分のみで（ロ）成分を含有しない比較例1の比較樹脂組

成物1を用いた場合は、塗面への密着性が不十分であり、また、エポキシ樹脂とテトラアルコキシシラン化合物を併用していても、エポキシ樹脂として(b)成分が付加していないエポキシ樹脂を含有する比較例2の比較樹脂組成物2を用いた場合も、密着性は劣るという欠点を有している。

【0058】これに対して、実施例1～10の本発明の樹脂組成物1～10を用いた場合は、硬化性に優れ、耐溶剤性、あらゆる面への密着性に優れ、とりわけ、

(a)エポキシ化合物に(b)アルコキシシラン化合物および(c)ジカルボン酸を付加して得られる(i)成分の変性エポキシ樹脂と(ロ)成分のテトラアルコキシシランとからなる実施例2～10の樹脂組成物2～10を用いた場合は、特に、湿潤面への密着に優れている。

【0059】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、硬化速度が速く、防食性、密着性、硬化性、耐溶剤性および硬化物物性に優れた塗料を与えることができる。